

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001176868 A**

(43) Date of publication of application: **29.06.01**

(51) Int. Cl. **H01L 21/316**

(21) Application number: **11355297**

(71) Applicant: **FUJITSU LTD**

(22) Date of filing: **15.12.99**

(72) Inventor: **KOKETSU MASAYA**

(54) **MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To materialize highly reliable semiconductor device by suppressing partial ungrafting state for forming stable film, when an insulating film is formed by using TEOS-O₃ gas as a source gas on manufacturing a semiconductor device.

SOLUTION: An insulating film of

tetraethoxysilane-ozone group is dissolved in an ozone atmosphere at 300 to 400°C, before the film is formed. A contaminant such as KCl generating a causative material, for example KClO₃, which turns the insulating film of tetraethoxysilane-ozone group into ungrafting material is preliminarily removed by means of a material, such as H₂O₂+NH₄ OH and the like. This pretreatment is included in the manufacturing method of the semiconductor device.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-176868
(P2001-176868A)

(43) 公開日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/316

識別記号

F I
H 0 1 L 21/316

キーワード* (参考)
X 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-355297
(22) 出願日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)

(71) 出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号
(72) 発明者 棚瀬 雅弥
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(74) 代理人 100105337
弁理士 眞鍋 潔 (外3名)
Fターム (参考) 5F058 BA20 BC02 BE10 BF02 BF25
BF29 BF36

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の製造方法に関し、T E O S - O₃系ガスをソース・ガスとして絶縁膜を形成する場合、部分的な未成長を抑制し安定な膜を成膜できるようにして、信頼性が高い半導体装置を実現しようとする。

【解決手段】 テトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する前にオゾン雰囲気中に於いて300

〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的に前記テトラエチル・オキシシリケート-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質（例えば、K C l O₃ など）を生成する汚染物質（例えば K C l など）をH₂ O₂ + N H₄ O Hなどを用いて予め除去する前処理を行なう工程が含まれている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する前にオゾン雰囲気中に於いて300〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的に前記テトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質を生成する汚染物質を予め除去する前処理を行なう工程が含まれてなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】オゾン雰囲気中に於いて300〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的にテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質を生成する汚染物質の影響を排除する為に2量体以上のテトラエチルオキシシラン系ガスを原料としてテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する工程が含まれてなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】オゾン雰囲気中に於いて300〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的にテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質を生成する汚染物質の影響を排除する為に成長温度を380〔℃〕以下としてテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する工程が含まれてなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置に於ける絶縁膜を形成する際に供給される成膜用反応ガスがテトラエチル・オキシシリケート（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ：TEOS）-オゾン（ O_3 ）系（以下、TEOS- O_3 系とする）である場合に安定に成膜する手段を含む半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、成膜用反応ガスとしてTEOS- O_3 系ガスを供給して形成した絶縁膜（以下、TEOS- O_3 系絶縁膜と称する）は、溝部分に於ける成長速度が速く、完全とはいえないが平坦性に優れた被膜が得られ、SOG（spin on glass）法や化学機械研磨（chemical mechanical polishing：CMP）法を適用して平坦化する場合に比較して安価であることから多用されつつあり、今後、例えばFeRAM（ferroelectrics random access memory）の製造プロセスに於いて、 O_3 雰囲気での低温酸化膜形成に有望視されている。

【0003】ところで、通常、TEOS- O_3 系絶縁膜を形成する際、その下地として、バルク工程に於いてはシリコン（層或いは基板）、若しくは、酸化膜であることが多く、また、配線工程に於いては配線材料、若しくは、プラズマ窒化酸化膜やプラズマ酸化膜であることが多い。

【0004】前記のような状態で成膜を行なう際、 O_3 雰囲気内にNa、K、Caを含む1属または2属の元

素、或いは、Clを含むハロゲン（以下、汚染物質と称する）が存在した場合、それ等は酸化物に変化し、その変化した酸化物は融点、昇華点が低いものが多い。

【0005】例えば、KClの場合であれば、酸化されて KClO_3 となり、この化合物の融点は356〔℃〕であって、一般的なTEOS- O_3 系絶縁膜形成時の成長温度よりも低く、従って、成膜時には、 KClO_3 が液体（乃至気体）の状態で存在する為、TEOS-NSG（non doped silicate glasses）の成長が進む為に必要なオリゴマーを当該部分には形成できない状態が作り出される（要すれば、「Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33（1994）Precursors In Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Silica Films from Tetraethylorthosilicate/Ozone System」、を参照）。

【0006】その結果、オリゴマーが存在しない部分では、TEOS- O_3 系ガスの酸化膜への変化、即ち、成長が進行せず、成長が欠落した部分が生成されてしまう。

【0007】ところで、TEOS- O_3 系絶縁膜の成膜時に例えばKClが KClO_3 となって悪影響を及ぼすのであれば、成膜前にKClを除去しておけば良いと考えるのは当然であり、従来に於いても、一般的なパーティクル（汚染物質）除去は行なわれていて、HPS（high pressure scrubber）と呼ばれる処理が実施されているのであるが、その処理では、K、Na、Caなどの汚染物質を除去するには不十分であることが判っている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、TEOS- O_3 系ガスをソース・ガスとして絶縁膜を形成する場合、部分的な未成長を抑制し安定な膜を成膜できるようにして、信頼性が高い半導体装置を実現しようとする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、下地に依存して局所的な成膜異常を引き起こす原因物質とオリゴマーとの結び付きを前記報告した文献に於いて明らかにした。

【0010】本発明では、前記知見に基づいて、

(a) 汚染物質を予め除去し、原因物質を生成させない。

(b) 原因物質が生成されても液体にしない。

(c) 原因物質が液体になってもオリゴマーを形成できるようにする。との基本対策をたて、具体的には、汚染物質が例えばKClであるとした場合、

(1) 原因物質である KClO_3 が生成されないように、TEOS- O_3 系絶縁膜の成膜前に予めKClを除

去する。尚、KClの除去を行なうには、配線形成後であってTEOS-O₃系絶縁膜成膜前の工程段階、或いは、配線形成後、該配線を覆うプラズマ酸化膜形成後であってTEOS-O₃系絶縁膜成膜前の工程段階の二つの工程段階があり、そして、配線形成後にKClを除去する場合には、配線にダメージを与えないように配慮する必要がある。

(2) KClO₃が生成されても、それが液体にならないように、成膜温度を低くする。

(3) KClO₃が液体になっても、オリゴマーが形成できるように、原料を2量体とする。

の手段を採ることとした。

【0011】前記したところから、本発明に依る半導体装置の製造方法に於いては、(1)テトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する前にオゾン雰囲気中に於いて300〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的に前記テトラエチル・オキシシラン-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質を生成する汚染物質を予め除去する前処理を行なう工程が含まれてなることを特徴とするか、又は、

【0012】(2)オゾン雰囲気中に於いて300〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的にテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質を生成する汚染物質の影響を排除する為に2量体以上のテトラエチルオキシシラン系ガスを原料としてテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する工程が含まれてなることを特徴とするか、又は、

【0013】(3)オゾン雰囲気中に於いて300〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的にテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質を生成する汚染物質の影響を排除する為に成長温度を380〔℃〕以下としてテトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する工程が含まれてなることを特徴とする。

【0014】前記手段を採ることに依り、TEOS-O₃系ガスをを用いて絶縁膜を成膜する際、O₃環境下で融点の低い化合物、即ち、成膜異常を引き起こす原因物質が生成されないように、また、原因物質が生成されても良質のTEOS-O₃系絶縁膜の成膜を阻害する状態に変化させないか、若しくは、その変化が遅くなるようにして、成膜時にTEOSオリゴマーが前記原因物質上をも覆うことができるように、更にまた、TEOSの2量体以上の原料を用い、成膜を阻害する状態になった原因物質の表面も含めてウエハ全面を覆い、これにオリゴマーとしての役割をはたさせることで、当該原因物質が存在する部分に於いてもTEOS-O₃系絶縁膜の形成が進行するようにし、その結果、局所的な未成長部分の発生が抑制されて良質且つ平坦性に優れたTEOS-O₃系絶縁膜を実現することが可能になったので半導体装置の信頼性は向上する。

【0015】

【発明の実施の形態】実施の形態1

TEOS-O₃系絶縁膜を成膜する前、ウエハ表面の未成長原因物質を生成する汚染物質、例えばKClの除去を目的とした前処理を行なう。前処理をする為の薬剤としては、過酸化水素/アンモニア溶液を用いることができる。前処理の手段としては、ディッピング方式やスピナーに依る除去方式などを採用して良く、これ等の方式に超音波に依る異物除去効果を併用して効率を高めることができる。このように、O₃環境下で融点や昇華点の低い化合物が生成される前に、当該化合物を生成する要素であるパーティクル(汚染物質)を予め除去することで部分的なTEOS-O₃系絶縁膜の未成長を抑止することができる。

【0016】実施の形態2

原因物質が溶け出して液化することを防止する為、TEOS-O₃系絶縁膜の成膜温度を低く設定し、例えば380〔℃〕以下にする。原因物質が例えばKClO₃である場合には、その融点は356〔℃〕であるから、ウエハ表面の成膜温度をそれ以下にしておけば、KClO₃が生成されていたとしても液化することはない、従って、成膜は阻害されない。

【0017】実施の形態3

TEOSの2量体以上の原料を用いて成膜する。このようにした場合、例えばKClO₃の表面も含めてTEOSの2量体以上の原料がウエハ全面を覆い、これがオリゴマーとしての役割を果たす為、KClO₃が存在する部分であってもTEOS-O₃系絶縁膜の形成が進行する。

【0018】前記各実施の形態は、Al配線やW配線などを形成した後、プラズマSiON膜やプラズマSiO膜で覆ってからTEOS-O₃系絶縁膜を形成する前に実施して好適であり、また、バルク工程、例えばSTI(shallow trench isolation)形成膜としてTEOS-O₃系絶縁膜を用いる場合に於いても有効である。

【0019】また、前記説明に於ける汚染物質として、具体的にはKClを、また、原因物質としてKClO₃を例示したが、これは、他の物質、例えばNaやCaを含む1属若しくは2属の元素、或いは、Clを含むハロゲンなどの場合にも本発明を適用して有効である。但し、その場合、融点は356〔℃〕よりも高くなる。

【0020】

【発明の効果】本発明に依る半導体装置の製造方法では、テトラエチルオキシシラン-オゾン系絶縁膜を成膜する前にオゾン雰囲気中に於いて300〔℃〕～400〔℃〕で溶解し部分的に前記テトラエチル・オキシシラン-オゾン系絶縁膜を未成長にする原因物質を生成する汚染物質を予め除去する前処理を行なう工程が含まれる。

【0021】前記構成を採ることに依り、TEOS-O₃系ガスを用いて絶縁膜を成膜する際、O₃環境下で融点の低い化合物、即ち、成膜異常を引き起こす原因物質が生成されないように、また、原因物質が生成されても良質のTEOS-O₃系絶縁膜の成膜を阻害する状態に変化させないか、若しくは、その変化が遅くなるようにして、成膜時にTEOSオリゴマーが前記原因物質上をも覆うことができるように、更にまた、TEOSの2量

体以上の原料を用い、成膜を阻害する状態になった原因物質の表面も含めてウエハ全面を覆い、これにオリゴマーとしての役割をはたさせることで、当該原因物質が存在する部分に於いてもTEOS-O₃系絶縁膜の形成が進行するようにし、その結果、局所的な未成長部分の発生が抑制されて良質且つ平坦性に優れたTEOS-O₃系絶縁膜を実現することが可能になったので半導体装置の信頼性は向上する。